

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-283727

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月21日

B 01 D 53/36
B 01 J 29/04
29/28

1 0 2

C-8516-4D
A-6750-4G
A-6750-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 窒素酸化物を減少させる方法及びその装置

⑯ 特 願 昭63-90442

⑰ 出 願 昭63(1988)4月14日

優先権主張 ⑱ 1987年4月17日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3713169.9

⑳ 発 明 者 ボルフガング・ヘルト ドイツ連邦共和国デー3180ホルフスブルク・ビルヘルムシ
ユトラーセ 1

㉑ 発 明 者 アクセル・ケーニツヒ ドイツ連邦共和国デー3180ホルフスブルク21・ガルゲンカ
ンプ 13

㉒ 発 明 者 ロタール・ブツベ ドイツ連邦共和国デー5093ブルンヤイト・アムバイアー
10アー

㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物を減少させる方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. 一酸化炭素及び一酸化窒素はそれ以上の炭化水素の存在下において水素性を有するゼオライトを含んだ触媒の上で窒素酸化物を反応させることを特徴とする全体として酸化条件下において廃ガス、好ましくは内燃機関の廃ガス中に存在する窒素酸化物を減少させる方法。

2. 排気パイプを有し運転の状態で動作する内燃機関の廃ガス中に存在する窒素酸化物減少装置において、エンジンの排気パイプの下手で且つ廃ガスが大気中に出る上流に配設された触媒を含む第1のコンバーターを有し、該触媒は第4周期の元素を含む水素性をもったゼオライトを含有していることを特徴とする改良装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は廃ガス、好ましくは内燃機関の廃ガス中に含まれる窒素酸化物を、全体として酸化条件

下において減少させる方法、及び該方法を実施するための装置に関する。ここで「全体として酸化条件下」という言葉は廃ガス中の酸化成分の和が還元成分の和よりも多いことを意味する。

従来の文献には触媒を含むゼオライトの上で炭化水素を存在させ窒素酸化物を反応させる全体として酸化条件下において廃ガス中の窒素酸化物を減少させる方法及び装置が記載されている。使用するゼオライトは周期律表の第4周期の元素を含むものと言われている。フェッジャサイト型のゼオライト(ゼオライトX及びゼオライトY)またはモデナイト型のゼオライトが好適なゼオライトとして挙げられている。

しかし上記の特定のゼオライト上における窒素酸化物の交換率は、ゼオライトが非常に親水性をもつために、廃ガス中に存在する水に非常に影響を受ける。

従って本発明の目的は自動車等の廃ガスの浄化に特に適した全体として酸化条件下の雰囲気中において水の存在下で窒素酸化物を減少させる方法、

BEST AVAILABLE COPY

及び有害な窒素酸化物に対し十分に高度の交換率が得られる上記方法を実施する装置に関する。

従来法の三方触媒は全体として酸化条件下における窒素酸化物を減少させるために使用するには適していない。

本発明に従えばこの目的は珪水性ゼオライトを含む触媒上で炭化水素の存在下において窒素酸化物を反応させることにより達成される。

ゼオライトは結晶性アルミノ硅酸塩であり、 SiO_2 及び Al_2O_3 の四面体網状構造から構成されている。個々の四面体構造はその隅を介して酸素の架橋により互いに結合しており、通孔及び空孔が貫通した三次元の網状構造をつくっている。格子の負の電荷を中和するために交換可能な陽イオンが導入されている。従来法のゼオライトでは同じ構造でも SiO_2 対 Al_2O_3 の比が異なるものがある。

SiO_2 対 Al_2O_3 の比は酸性を決定し、従って特にゼオライトの吸着能力及び触媒活性を決定する。 Al_2O_3 に富んだゼオライトは酸性のまたは分極可能な分子を選択的に吸着する。

酸性ゼオライトを使用した場合に比べ、窒素酸化物の交換率に対する悪影響は遙かに少ないことが見出された。

ゼオライト触媒上における NO_x の交換率の顕著な改善は、第4周期の遷移金属を標準的なイオン交換法によりゼオライトの中に導入することにより得られる。

例えば米国特許第3,702,880号及び米国特許第3,709,978号記載のペンタシル型のゼオライトは本発明の方法に特に適している。これらのゼオライトを使用すると、合成中必要に応じて SiO_2 対 Al_2O_3 比を調節することができる。この比は好ましくは15~580、さらに好ましくは30~150である。

第4周期の元素、好ましくは銅、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルを個別に且つ互いに任意の量で導入したペンタシル型のゼオライトを用いると特に良好な結果が得られる。

珪水性ゼオライト、特にペンタシル型ゼオライトを使用することにより、本発明方法はまた燃料

とてゼオライト中において SiO_2 対 Al_2O_3 の比が増加すると酸性が減少し、ゼオライトは珪水性が増加する。一般に SiO_2 対 Al_2O_3 比が15以上になると、ゼオライトは酸性分子に比べ非酸性分子を選択的に吸着する事実を反映して明確な珪水性を示す。基本的にはゼオライト中において高い SiO_2 対 Al_2O_3 比は次の二つの方法で達成することができる。即ち SiO_2 対 Al_2O_3 比の高いゼオライト材料が生じるように合成条件を選ぶか、または原料として SiO_2 対 Al_2O_3 比の低い(天然または合成の)ゼオライトを使用し、適当な熱的または化学的処理により格子からアルミニウムの一部を除去する。

本発明は格子の組成から見て珪水性を示すべき触媒活性をもったゼオライト上において、酸素及び一酸化炭素、並びに炭化水素が存在していると、窒素酸化物含量が減少するという知識に基づいている。炭化水素は置換炭化水素として存在することが好ましい。この点に関連して本発明においてはSiに富んだ珪水性ゼオライトを使用する場合、内燃機関の廃ガス中に存在する水は、Siの少ない

と過剰の酸素を含む空気との混合物で動作する自動車の内燃機関からの廃ガスを浄化するのに有利に使用することができる。過剰の空気に起因する残留酸素の故に、燃料と空気との化学量論的混合物で動作する内燃機関からの廃ガスは高比率で窒素酸化物を含み、且つ不完全燃焼した一酸化炭素及び炭化水素(HC)を微量量含んでいるから、ゼオライト触媒を使用すると窒素酸化物をかなり減少させることができる。

廃ガスの組成はいくつかの因子に依存する。いわゆる貧燃焼(lean-burn)エンジンに対しては、例えば廃ガスはエンジンの動作点(この場合1,900/分、40Hz)及び燃料対空気の比λに依存して次の組成をもっている。

	λ	1.0	1.15	1.30
CO %		0.8	0.15	0.16
CO ₂ %		13.7	12.6	10.8
O ₂ %		0.7	3.0	5.5
HC ppm		800	300	350
NO _x ppm		1650	1240	250

燃ガスの水分含量はエンジン及び燃料の調製に依存して約10-13重量%である。エンジンは良好な走行挙動及び最適な燃料燃費の他にNOxの放出量が明確に減少する燃料対空比で動作させることが好ましい。

燃焼炭化水素は化学量論的な割合を加えた燃料/空気混合物をエンジンで燃焼させるとエンジンの作動限界まで再び増加することが知られているが、燃ガスがこれを十分多量に含んでいない場合には、有害酸化物を効果的に減少させるためには、燃ガスをゼオライト触媒に導入する前にガス状の炭化水素を燃焼ガス中に導入することも可能である。

しかし本発明方法の要するポイントは、貴族金属燃料/空気混合物を燃焼させることにより、水が存在しても、内燃機関の燃焼ガス中に存在する有害酸化物が還元剤として燃ガス中に通常存在する一酸化炭素及び炭化水素、並びに残留酸素と大部分反応する点にある。

添付図面には排気孔にゼオライト触媒が配列さ

れた自動車の内燃機関が模式的に示されている。参照番号1は通常の例えばディーゼル型またはオート(0110)型の4気筒内燃機関を示し、図2は取込み用排気管2を通じて取込まれる空気に燃料を導入するために取込み用排気管2の中に配設されている。参照番号4は内燃機関1に続く排気系であって、この中には内燃機関の燃ガスが大気中に出る前にゆく、或いは好ましくは一体となった構造で配設された触媒の上を通過するように、ゼオライト含有触媒を含むコンバーター5が配設されている。参照番号6はゼオライト触媒の前方において炭化水素またはアルコールを排気パイプに導入する適宜使用する付属装置を示し、参照番号7は通常の酸化触媒を含む第2のコンバーターであってこれも適宜使用する付属品である。

しかし本発明方法の要するポイントは、貴族金属燃料/空気混合物を燃焼させることにより、水が存在しても、内燃機関の燃焼ガス中に存在する有害酸化物が還元剤として燃ガス中に通常存在する一酸化炭素及び炭化水素、並びに残留酸素と大部分反応する点にある。

添付図面には排気孔にゼオライト触媒が配列された自動車の内燃機関が模式的に示されている。参照番号1は通常の例えばディーゼル型またはオート(0110)型の4気筒内燃機関を示し、図2は取込み用排気管2を通じて取込まれる空気に燃料を導入するために取込み用排気管2の中に配設されている。参照番号4は内燃機関1に続く排気系であって、この中には内燃機関の燃ガスが大気中に出る前にゆく、或いは好ましくは一体となった構造で配設された触媒の上を通過するように、ゼオライト含有触媒を含むコンバーター5が配設されている。参照番号6はゼオライト触媒の前方において炭化水素またはアルコールを排気パイプに導入する適宜使用する付属装置を示し、参照番号7は通常の酸化触媒を含む第2のコンバーターであってこれも適宜使用する付属品である。

図3を燃料が導入されるように調節することにより、内燃機関1は燃料対空気の比が >1 の貴族金属燃料/空気混合物で作動する。このような燃料対空気の比は燃焼過程が具るためにディーゼル・エンジンではほとんど常に存在しているが、

図4は燃ガスがゼオライト触媒に導入される前に、ゼオライト触媒を含むコンバーター5の前方において炭化水素またはアルコールを排気パイプに導入する適宜使用する付属装置を示し、参照番号7は通常の酸化触媒を含む第2のコンバーターであってこれも適宜使用する付属品である。

図5は燃ガスがゼオライト触媒に導入される前に、ゼオライト触媒を含むコンバーター5の前方において炭化水素またはアルコールを排気パイプに導入する適宜使用する付属装置を示し、参照番号7は通常の酸化触媒を含む第2のコンバーターであってこれも適宜使用する付属品である。

この燃ガスは次にゼオライト触媒を含む一体となった、或いは配設のコンバーター5の上を通り、燃ガスの中に存在する残留一酸化炭素及び炭化水素は通常の燃焼と一緒に有害酸化物と反応し、有害酸化物、並びに残留一酸化炭素及び炭化水素は同時に且つ一度で変換される。

内燃機関の燃ガス中に存在する炭化水素の量が有害酸化物を適切な水準まで減少させるには不

実施例 1

実験装置の装置において、880ppmのエタン、1.6%の酸素及び1,500ppmの窒素酸化物を含むガス混合物を温度200〜400℃、空間速度約11,000/時間において、 SiO_2 対 Al_2O_3 比が約100:1のZSM5型の膜で交換した Al_2O_3 境界ゼオライト触媒の上に通した。この実施例において窒素酸化物含量は50%減少した。

ガス混合物中に10%の水が存在している場合、窒素酸化物の減少率は約40%であった。即ち約20%窒素酸化物の交換率が減少した。

比較のためモータナイト型の膜で交換したゼオライトを触媒として使用した場合、他の条件が同じで水が10%存在すると、窒素酸化物の交換率は約50%低下する。

実施例 2

実施例 1のガス混合物を590℃で SiO_2 対 Al_2O_3 比が約100:1のZSM5型のバナジウムで交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約5%減少した。

る場合、窒素酸化物の減少率は約40%であった。またガス混合物中に20%の水が存在している場合、窒素酸化物の還元率は約20%に低下した。

実施例 7

実施例 1のガス混合物を公知の標準三方触媒の上に通した場合、窒素酸化物の交換は起らなかった。

以上本発明を限定することのない例によって説明を行ったが、本発明は本発明の精神及び範囲を逸脱することなく種々の変形を許し得ることは明らかである。

本発明の主な特徴及び効果は以下のとおりである。

1. 一酸化炭素及び一酸化炭素またはそれ以上の炭化水素の存在下において、脱水性を有するゼオライトを含んだ触媒上で窒素酸化物を反応させる全体として酸化条件下において廃ガス、好ましくは内燃機関の廃ガス中に存在する窒素酸化物を減少させる方法。

2. 該ゼオライトは周期律表の第4周期の元素

実施例 3

実施例 1のガス混合物を570〜590℃で SiO_2 対 Al_2O_3 比が約100:1のZSM5型のマンガンで交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約25%減少した。

実施例 4

実施例 1のガス混合物を590℃で SiO_2 対 Al_2O_3 比が約100:1のZSM5型の鉄で交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約4%減少した。

実施例 5

実施例 1のガス混合物を370℃で SiO_2 対 Al_2O_3 比が約100:1のZSM5型のクロムで交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約12%減少した。

実施例 6

実施例 1のガス混合物を300℃で SiO_2 対 Al_2O_3 比が約100:1のZSM5型の銅で交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約50%減少した。ガス混合物中に10%の水が存在してい

る一酸化炭素またはそれ以上含んでいる上記第1項記載の方法。

3. ゼオライトの窒素対アルミニウムの比が15以上である上記第1項記載の方法。

4. 窒素対アルミニウムの比が15:500である上記第3項記載の方法。

5. 窒素対アルミニウムの比が30:50である上記第3項記載の方法。

6. ゼオライトがペンタシル型である上記第1項記載の方法。

7. 第4周期の元素が銅である上記第2項記載の方法。

8. 炭化水素が無鉛炭化水素である上記第1項記載の方法。

9. 排気パイプを有し過剰の酸素で動作する内燃機関の廃ガス中に存在する窒素酸化物減少装置において、エンジンの排気パイプの下手で且つ廃ガスが大気中に出る上手に配置された触媒を含む第1のコンバーターを有し、該触媒は第4周期の元素を含む脱水性をもったゼオライトを含有して

いる改良装置。

用内燃機関の上平図面である。

10. ゼオライトの酸素対アルミニウムの比が15以上である上記第9項記載の装置。

11. 酸素対アルミニウムの比が15:500である上記第9項記載の装置。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼル
シャフト

12. 酸素対アルミニウムの比が30:50である上記第9項記載の装置。

代理人 弁護士 小田島 平 吉



13. ゼオライトがペンタシル型である上記第9項記載の方法。

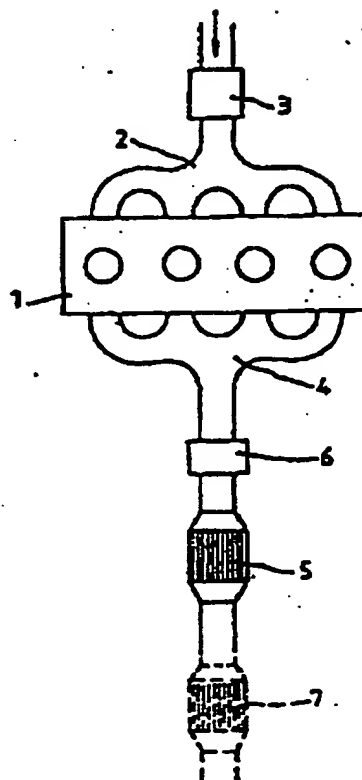
14. 放熱管はゆるい或いは一体となった構造で配設された上記第9項記載の装置。

15. エンジンの排気パイプとコンバーターとの間にありアルコールまたは炭化水素を燃ガスの中に導入する装置をさらに含む上記第9項記載の装置。

16. 第1のコンバーターの下手に配設された酸化触媒を含んで成る第2のコンバーターをさらに含む上記第9項記載の装置。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は触媒コンバーターを装着した自動車



第1頁の続き

④Int.Cl.¹

B 01 J 29/34
29/36
F 01 N 3/25

識別記号

3 0,1

庁内整理番号

G-7910-3G

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE

Application Number:	90442/1988
Application Date:	April 14, 1988
Convention Priority(ies):	
Opening Number:	283727/1988
Opening Date:	November 21, 1988
Publication Number:	
Publication Date:	
Patent Number:	
Patented Date:	
Applicant(s):	Baiel akuchen gezerusyafuto
Inventor(s):	Borufugangu Heruto Akuseru Kenihhi Rotaru Puppe
International Classification:	B 01 D 53/36 B 01 J 29/04 29/28
Title of Invention	A method of reducing nitrogen oxide and a device
Number of Claim(s):	2
Remarks:	

ENGLISH TRANSLATION OF CLAIMS OF JAPANESE

PATENT APPLICATION KOKAI NO. 283727/88

1. A method of reducing nitrogen oxides existing in an exhaust gas, preferably in an exhaust gas from an internal combustion engine, which comprises reacting nitrogen oxides on catalysts containing a hydrophobic zeolite in presence of carbon monoxide and one or more kinds of hydrocarbons under an acidic condition entirely.

2. An improved device for reducing nitrogen oxides existing in exhaust gas of an internal combustion engine having an exhaust pipe and actuating by an excess oxygen, which comprises a first converter containing catalysts arranged at under-stream of the exhaust pipe of the engine and at the upper-stream of an exhaust slot, wherein said catalysts contain elements of 4th periodic group on the hydrophobic zeolite.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.